

Radiation image storage panel

Publication number: US4944026

Publication date: 1990-07-24

Inventor: ARAKAWA SATOSHI (JP); TAKAHASHI KENJI (JP);
HOSOI YUICHI (JP)

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)

Classification:



- international: **G01T1/164; G01T1/29; G02B5/28; G01T1/00;**
G02B5/28; (IPC1-7): G03B42/00

- European: G01T1/29D9; G01T1/164B2; G02B5/28F

Application number: US19880225668 19880726

Priority number(s): JP19860011296 19860121; JP19860011558 19860122;
JP19860011559 19860122; JP19860011560 19860122;
JP19860011561 19860122; JP19860011562 19860122;
JP19860309759 19861227

Also published as:

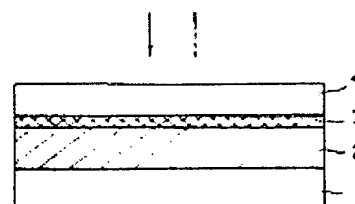
 EP0233497 (A1)
 EP0233497 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of US4944026

A radiation image storage panel comprising a phosphor layer which contains a stimutable phosphor, characterized in that one surface of said phosphor layer is provided with a multi-layer optical filter which has a transmittance of not less than 70% for the light of the stimulation wavelength of said stimutable phosphor and at an incident angle in the range of 0 DEG -5 DEG and has a reflectance of not less than 60% for the light of said stimulation wavelength and at an incident angle of not smaller than 30 DEG .

FIG. 1



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL

Publication number: JP62169099

Publication date: 1987-07-25

Inventor: ARAKAWA SATORU; HOSOI YUICHI; TAKAHASHI
KENJI

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: **G21K4/00; G03B42/02; G21K4/00; G03B42/02; (IPC1-7): G03B42/02; G21K4/00**

- European:

Application number: JP19860011560 19860122

Priority number(s): JP19860011560 19860122

Report a data error here

Abstract not available for JP62169099

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-169099

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月25日

G 21 K 4/00
// G 03 B 42/028406-2G
B-6715-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 放射線像変換パネル

⑮ 特 願 昭61-11560

⑯ 出 願 昭61(1986)1月22日

⑰ 発 明 者 荒 川 哲 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑱ 発 明 者 細 井 雄 一 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男

明 細 書

1. 発明の名称

放射線像変換パネル

2. 特許請求の範囲

1. 支持体、光反射層および輝尽性蛍光体を含む蛍光体層をこの順に有する放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層の光反射層に接する側とは反対側の表面に、該輝尽性蛍光体の励起波長における光透過率が0～5°の範囲の光の入射角度に対して70%以上であり、かつ該励起波長における光反射率が30°以上の光の入射角度に対して60%以上である多層膜フィルタが設けられていることを特徴とする放射線像変換パネル。

2. 上記多層膜フィルタの輝尽性蛍光体の励起波長における光透過率が0～5°の範囲の光の入射角度に対して80%以上であり、かつ該励起波長における光反射率が30°以上の光の入射角度に対して70%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

3. 上記多層膜フィルタの輝尽性蛍光体の輝尽

発光波長における光透過率が0～40°の範囲の光の入射角度に対して60%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

4. 上記多層膜フィルタの輝尽性蛍光体の輝尽発光波長における光透過率が0～40°の範囲の光の入射角度に対して80%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の放射線像変換パネル。

5. 上記多層膜フィルタがショートパスフィルタもしくはバンドパスフィルタであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

6. 上記多層膜フィルタが、SiO₂およびMgF₂からなる群より選ばれる少なくとも一種の低屈折率物質と、TiO₂、ZrO₂およびZnSからなる群より選ばれる少なくとも一種の高屈折率物質からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

7. 上記多層膜フィルタが真空蒸着により形成

されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

8. 上記放射線像変換パネルが蛍光体層の上に保護膜を有する構成であって、該保護膜が高分子物質からなり、かつ上記多層膜フィルタがイオンブレーティングによって該保護膜の表面に形成されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

9. 上記輝尽性蛍光体の励起波長が400～900nmの範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

10. 上記輝尽性蛍光体が、二価ユーロピウム賦活ハロゲン化物系蛍光体であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の放射線像変換パネル。

11. 上記二価ユーロピウム賦活ハロゲン化物系蛍光体が二価ユーロピウム賦活弗化ハロゲン化物系蛍光体であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の放射線像変換パネル。

3. 発明の詳細な説明

放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、得られた電気信号を画像化するものである。

この放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従って、この方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の直接医療用放射線撮影において利用価値の非常に高いものである。

放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその片面に設けられた蛍光体層とからなるものである。なお、蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、高分子物質からなる透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

蛍光体層は、輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものであり、輝尽

〔発明の分野〕

本発明は、輝尽性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。

〔発明の技術的背景〕

放射線像を画像として得る方法として、従来より銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙との組合わせを用いる、いわゆる放射線写真法が利用されている。最近、上記放射線写真法に代る方法の一つとして、たとえば特開昭55-12145号公報などに記載されているような、輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が注目されるようになった。放射線像変換方法は、輝尽性蛍光体を含む放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した放射線、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そののちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放

性蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち、可視光線および赤外線などの電磁波（励起光）の照射を受けると発光（輝尽発光）を示す性質を有するものである。従って、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの蛍光体層に吸収され、放射線像変換パネル上には被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記電磁波で時系列的に励起することにより輝尽発光として放射させることができ、この輝尽発光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

放射線像変換方法は上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルも従来の放射線写真法に用いられる増感紙と同様に、高感度であって、かつ画質（鮮鋭度、粒状性など）の優れた画像を与えるものであることが望まれる。特に、放射線像変換方

法を医療用放射線撮影に適用するに際しては、人体の被曝線量を軽減させ、かつより多くの情報を得る必要から、該方法に用いられる放射線像変換パネルは感度ができるだけ高いことが望ましい。

放射線像変換パネルの感度は、基本的にはパネルに含有される輝尽性蛍光体の輝尽発光量によって決まり、この発光量は蛍光体自体の発光特性に依存するのみならず、輝尽発光を生じさせるための励起光が十分な強度を有しない場合にはその強度によっても異なるものである。

放射線像変換方法において放射線像変換パネルの説出しは、たとえば励起光としてレーザー光等を用いてパネル表面を走査することにより行なわれているが、励起光の一部はパネル中、特に蛍光体層中で散乱されたのち輝尽性蛍光体を励起することなくパネルの両表面から放出されるために、蛍光体が十分に励起されず、従って励起光の利用効率が必ずしも高いとは言えなかった。特に、励起光の光源として出力の小さいレーザーを用いる場合には、励起光の利用効率を高めてパネルの感

けられていることを特徴とする放射線像変換パネルにより達成することができる。

なお、本明細書において入射角度とは、入射面の垂線からの角度を意味する。従って、入射角度は $0 \sim 90^\circ$ の範囲をとりうる。

本発明は、放射線像変換パネルの蛍光体層上に励起被長について入射角度依存性のある光透過率および光反射率を有する多層膜フィルタを設けることにより、励起光の利用効率を高めてパネルの感度の顕著な向上を実現するものである。

通常、放射線像変換パネルの説出しはパネル表面（蛍光体層の光反射層に接する側とは反対側の表面、あるいは該蛍光体層上に保護膜が設けられている場合には保護膜の蛍光体層側とは反対側の表面）から行なわれており、説出しの際にレーザー光等の励起光はパネル表面にほぼ垂直に照射される。それに対し、パネル中で散乱された励起光は大部分が角度をもって入射方向とは逆方向のパネル表面に向かう。

本発明の放射線像変換パネルにおいては、励起

度を向上させることが望まれる。

なお、本出願人は、パネル表面に無機物質などからなる反射防止膜が設けられた放射線像変換パネルについて既に出願しているが（特願昭60-5509号）、この出願において反射防止膜は、パネルに照射された励起光がパネル表面で反射されるのを防止するために設けられており、単に、励起光に対する反射率が低いとの特性を有する薄膜にすぎない。

〔発明の要旨〕

本発明は、感度の向上した放射線像変換パネルを提供することをその目的とするものである。

上記の目的は、支持体、光反射層および輝尽性蛍光体を含む蛍光体層をこの順に有する放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層の光反射層に接する側とは反対側の表面に、該輝尽性蛍光体の励起被長における光透過率が $0 \sim 5^\circ$ の範囲の光の入射角度に対して 70% 以上であり、かつ該励起被長における光反射率が 30° 以上の光の入射角度に対して 60% 以上である多層膜フィルタが設

光の入射角度が小さい（入射面に垂直に近い）場合には励起光を透過し、逆に入射角度が大きい（斜め入射）場合には励起光を透過しないで反射するような入射角度に依存した透過および反射特性を有する多層膜フィルタが、蛍光体層の光反射層に接する側とは反対側の表面に設けられている。この多層膜フィルタにより、パネル表面に照射された励起光は透過されるが、パネル中で散乱されて角度をもった励起光は透過されることなくフィルタ表面で反射されて、再び蛍光体層に向かうことになる。このために、パネル中で散乱された励起光が輝尽性蛍光体の励起に寄与することなく外部に逸脱するような励起光の損失を防ぐことができ、励起される輝尽性蛍光体に蓄積された情報（トラップされた電子）の比率を高めることができる。換言すれば、励起光をパネル内に閉じ込めることにより、蛍光体の輝尽発光量を大幅に増大してパネルの感度を従来よりも顕著に高めることができるものである。

また、本発明のパネルには、光反射層が支持体

と蛍光体層の間に設けられていることから、励起されて輝尽性蛍光体から発せられた輝尽発光光のうち支持体の方向に散乱した光は、支持体に吸収されたりまたは支持体を透過したりすることなく光反射層によって反射されてパネル表面の方向に放射される。従って、これらの反射光も上記効率よく励起された輝尽性蛍光体から発せられた輝尽発光光量の増大とともに増加して、パネルの感度の向上に寄与し得る。

これにより、強度の弱い励起光の照射であってもパネル中の蛍光体の輝尽発光量を多く保つことができ、パネルを高感度に維持することができる。特に、励起光の光量が出力の小さなものである場合、あるいは説出しの設定条件等から励起光の強度を高めることができない場合において、放射線像変換パネルの励起光に対する利用効率が増大することは大きな利点といえる。

従って、本発明のパネルを使用することによって励起光線および説出し系についての制約を緩和することができるから、パネルの説出しに用いら

層に面しない側（パネル表面側）に設けられている。

ただし、本発明の放射線像変換パネルは上記第1図に示した態様に限定されるものではなく、多層膜フィルタが蛍光体層の光反射層に面しない側の表面に設けられていればよい。

本発明の放射線像変換パネルは、たとえば次に述べるような方法により製造することができる。

本発明において使用する支持体は、従来放射線写真法における増感紙の支持体として用いられている各種の材料あるいは放射線像変換パネルの支持体として公知の各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、ガラス板、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニル

れる放射線像変換装置について小型化、高速化などの改良が容易となり、ひいては放射線像変換方法の適用範囲を広げることが可能となる。

また、多層膜フィルタを弗化マグネシウムなどの弗化物を用いて蛍光体層の表面に設けた場合には、この多層膜フィルタは比較的高い硬度性を有するため、保護膜としての機能も発揮し、その防傷性を向上させることができる。通常、放射線像変換パネルから放出される蛍光の検出（即ち、画像情報の説出し）は励起光の照射と同じ側から行なわれており、従ってパネル表面の防傷性の向上によりパネル表面の傷による画質の劣化を防ぐことが可能となる。

【発明の構成】

以上述べたような好ましい特性を持った本発明の放射線像変換パネルの態様を第1図に示す。

第1図は、本発明に係る放射線像変換パネルの層構成を示す断面図である。第1図において、パネルは、順に支持体1、光反射層2、蛍光体層3からなり、多層膜フィルタ4は蛍光体層の光反射

アルコールなどをサイジングした紙などを挙げるることができる。ただし、放射線像変換パネルの情報記録材料としての特性および取扱いを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。

なお、支持体の表面には、その上に設けられる光反射層との結合を強化する目的でゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層を設けてもよい。

次に、支持体上には光反射層が設けられる。

光反射層は、放射線像変換パネルの感度を向上させるために設けられるもので、光反射性物質を含む層である。光反射性物質としては特開昭56-12600号公報並びに特願昭58-37838明細書等に記載されているような材料から適宜選択して用いることができる。光反射性物質としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属；二酸化チタン、鉛白、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの白色顔料；弗化臭化バリウム、弗化塩化バリウム、弗化塩化

ストロンチウム、弗化塩化ストロンチウム、弗化臭化カルシウム、弗化塩化カルシウムなどのアルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物などを挙げることができる。

また、光反射性物質として中空構造を有するスチレン系および／またはアクリル系ポリマーからなるポリマー粒子を用いることもできる（特願昭60-278665明細書参照）。

光反射層は、上記の光反射性物質を用いて、例えば、金属においては真空蒸着法、あるいは金属箔をラミネートする方法、また、白色顔料等の粉末粒子状の物質においては、これを適当な結合剤に分散含有させた塗布液を塗布し、加熱乾燥する方法などにより支持体上に形成することができる。

上記塗布液を調製する場合の結合剤としては、アクリル酸エステル共重合体などの水性の高分子物質以外に、後述する蛍光体層を形成するために用いられる結合剤の中から適宜選択して用いることができる。

900nmの範囲にある励起光によって300～500nmの波長範囲の輝光を示す蛍光体であることが望ましい。本発明の放射線像変換パネルに用いられる輝光性蛍光体の例としては、

米国特許第3,859,527号明細書に記載されている $SrS:Ce$ 、 $SrS:Sm$ 、 $SrS:Eu$ 、 $SrS:Mn$ 、 $ThO_2:Er$ 、および $La_2O_3:Sr$ 、 $La_2O_3:Eu$ 、 $La_2O_3:Mn$ 、

特開昭55-12142号公報に記載されている $ZnS:Cu$ 、 Pb 、 $BaO \cdot xAl_2O_3:Eu$ （ただし、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ ）、および、 $M^{II}O \cdot xSiO_2:A$ （ただし、 M^{II} は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Cd 、または Ba であり、 A は Ce 、 Tb 、 Eu 、 Tm 、 Pb 、 Tl 、 Bi 、または Mn であり、 x は、 $0.5 \leq x \leq 2.5$ である）。

特開昭55-12143号公報に記載されている $(Ba_{1-x}Mg_x)CaF_2:Eu^{2+}$ （ただし、 x は Ce および Br のうちの少なくとも一つであり、 x および y は、 $0 < x +$

塗布液における結合剤と光反射性物質との混合比は、一般に1:1乃至1:50（重量比）の範囲から選ばれ、支持体との接着性などの点から好ましくは1:2乃至1:20（重量比）の範囲から選ばれる。なお、上記光反射性物質は単独で用いてもよいし、適当な割合で併用してもよい。

光反射層の層厚は5乃至100 μm とするのが好ましい。

なお、本出願人による特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、光反射層の蛍光体層が設けられる側の表面にはサンドブラスト処理などにより微細な凹凸が均質に形成されていてもよい。

次に、光反射層の上には、蛍光体層が形成される。蛍光体層は、基本的には輝光性蛍光体を含む層である。

輝光性蛍光体は、先に述べたように放射線を照射した後、励起光を照射すると輝光を示す蛍光体であるが、実用的な面からは波長が400～

$y \leq 0.6$ 、かつ $xy \neq 0$ であり、 a は、 $10^{-6} \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ である）。

特開昭55-12144号公報に記載されている $LnOX:xA$ （ただし、 Ln は La 、 Y 、 Gd 、および Lu のうちの少なくとも一つ、 X は Cl および Br のうちの少なくとも一つ、 A は Ce および Tb のうちの少なくとも一つ、そして、 x は、 $0 < x < 0.1$ である）。

特開昭55-12145号公報に記載されている $(Ba_{1-x}Mg_x)CaF_2:Eu^{2+}$ （ただし、 M^{II} は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、および Cd のうちの少なくとも一つ、 X は Cl 、 Br 、および I のうちの少なくとも一つ、 A は Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、 Pr 、 Ho 、 Nd 、 Yb 、および Er のうちの少なくとも一つ、そして x は、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 y は、 $0 \leq y \leq 0.2$ である）。

特開昭55-160078号公報に記載されている $M^{II}FX \cdot xA: yLn$ （ただし、 M^{II} は Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mg 、 Zn 、および Cd のうちの少なくとも一つ、 A は BeO 、 MgO 、 Ca

O, SrO, BaO, ZnO, Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, In₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, GeO₂, SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, および ThO₂ のうちの少なくとも一種、Ln は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm, および Gd のうちの少なくとも一種、X は Cl, Br, および I のうちの少なくとも一種であり、x および y はそれぞれ $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$, および $0 < y \leq 0.2$ である] の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭56-116777号公報に記載されている $(Ba_{1-x}, M^I_x)F_2 \cdot aBaX_2 : yEu, zA$ [ただし、M^I はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、X は塩素、臭素、および沃素のうちの少なくとも一種、A はジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも一種であり、a, x, y, および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$,

$\leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-4}$, および $0 < z \leq 5 \times 10^{-4}$ である] の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭58-69281号公報に記載されている $M^II OX : xCe$ [ただし、M^{II} は Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, および Bi からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、X は Cl および Br のうちのいずれか一方あるいはその両方であり、x は $0 < x < 0.1$ である] の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭58-206678号公報に記載されている $Ba_{1-x}M_{x/2}L_{x/2}FX : yEu^{2+}$ [ただし、M は Li, Na, K, Rb, および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし；L は、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, In, および Tl からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属を表わし；X は、Cl, Br, および

$10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-4}$, および $0 < z \leq 10^{-2}$ である] の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭57-23673号公報に記載されている $(Ba_{1-x}, M^I_x)F_2 \cdot aBaX_2 : yEu, zB$ [ただし、M^I はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、X は塩素、臭素、および沃素のうちの少なくとも一種であり、a, x, y, および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-4}$, および $0 < z \leq 2 \times 10^{-4}$ である] の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭57-23675号公報に記載されている $(Ba_{1-x}, M^I_x)F_2 \cdot aBaX_2 : yEu, zA$ [ただし、M^I はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、X は塩素、臭素、および沃素のうちの少なくとも一種、A は砒素および硅素のうちの少なくとも一種であり、a, x, y, および z はそれぞれ 0.5

I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし；そして、x は $10^{-2} \leq x \leq 0.5$, y は $0 < y \leq 0.1$ である] の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-27980号公報に記載されている $BaFX \cdot xA : yEu^{2+}$ [ただし、X は、Cl, Br, および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；A は、テトラフルオロホウ酸化合物の焼成物であり；そして、x は $10^{-6} \leq x \leq 0.1$, y は $0 < y \leq 0.1$ である] の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-47289号公報に記載されている $BaFX \cdot xA : yEu^{2+}$ [ただし、X は、Cl, Br, および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；A は、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物であり；そして、x は $10^{-6} \leq x \leq 0.1$, y は $0 < y \leq$

0.1である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-56479号公報に記載されている $BaFX \cdot xNaX' : aEu^{2+}$ [ただし、XおよびX'は、それぞれCl、Br、およびIのうちの少なくとも一種であり、xおよびaはそれぞれ $0 < x \leq 2$ 、および $0 < a \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-56480号公報に記載されている $M^{\#}FX \cdot xNaX' : yEu^{2+} : zA$ [ただし、 $M^{\#}$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、V、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、xは $0 < x \leq 2$ 、yは $0 < y \leq 0.2$ 、およびzは $0 < z \leq 10^{-2}$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-75200号公報に記載されている $M^{\#}FX \cdot aM^{\dagger}X' \cdot bM^{\ddagger}X''_2 \cdot$

$M^{\#}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ 、xは $0 < x \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

特開昭60-101173号公報に記載されている $M^{\#}FX \cdot aM^{\dagger}X' : xEu^{2+}$ [ただし、 $M^{\#}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^{\dagger} はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ $0 \leq a \leq 4.0$ および $0 < x \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

本出願人による特願昭60-70484号明細

$cM^{\ddagger}X'' : xA : yEu^{2+}$ [ただし、 $M^{\#}$ はBa、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^{\dagger} はLi、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； M^{\ddagger} はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり； $M^{\#}$ はAl、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり；Aは金属酸化物であり；XはCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'、X''、およびX'''は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、aは $0 \leq a \leq 2$ 、bは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、cは $0 \leq c \leq 10^{-2}$ 、かつ $a + b + c \geq 10^{-6}$ であり；xは $0 < x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭60-84381号公報に記載されている $M^{\#}X_2 \cdot aM^{\dagger}X'_2 : xEu^{2+}$ [ただし、

書に記載されている $M^{\dagger}X : xBi$ [ただし、 M^{\dagger} はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてxは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である]の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

などを挙げることができる。

また、上記特開昭60-84381号公報に記載されている $M^{\#}X_2 \cdot aM^{\dagger}X'_2 : xEu^{2+}$ 輝尽性蛍光体には、以下に示すような添加物が $M^{\#}X_2 \cdot aM^{\dagger}X'_2$ 1モル当り以下の割合で含まれていてもよい。

特開昭60-166379号公報に記載されている $bM^{\ddagger}X''$ (ただし、 M^{\dagger} はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、X''はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてbは $0 < b \leq 10.0$ である)；

特開昭60-221483号公報に記載されてい

る $b K X'' \cdot c M g X'''_2 \cdot d M'' X''''$; (ただし、 M'' は $S c$ 、 Y 、 La 、 $G d$ および Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、 X'' 、 X''' および X'''' はいずれも F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして b 、 c および d はそれぞれ、 $0 \leq b \leq 2$ 、 0 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 0 、 $0 \leq d \leq 2$; 0 であって、かつ $2 \times 10^{-6} \leq b + c + d$ である) ; 本出願人による特願昭59-84356号明細書に記載されている $y B$ (ただし、 y は $2 \times 10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ である) ; 特願昭59-84358号明細書に記載されている $b A$ (ただし、 A は SiO_2 および P_2O_5 からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物であり、そして b は $10^{-4} \leq b \leq 2 \times 10^{-1}$ である) ; 特願昭59-240452号明細書に記載されている $b S i O$ (ただし、 b は $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$ である) ; 特願昭59-240454号明細書に記載されている $b S n X''_2$ (ただし、 X'' は F 、 Cl 、 Br および I からなる群よ

蛍光体は高輝度の輝尽発光を示すので特に好ましい。ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであってもよい。

蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル(メタ)アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ニトロセルロースと線状ポリエス

terより選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして b は $0 < b \leq 10^{-2}$ である) ; 特願昭60-78033号明細書に記載されている $b C s X'' \cdot c S n X'''_2$ (ただし、 X'' および X''' はそれぞれ F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして b および c はそれぞれ、 $0 < b \leq 10$ 、 0 および $10^{-6} \leq c \leq 2 \times 10^{-2}$ である) ; および特願昭60-78035号明細書に記載されている $b C s X'' \cdot y L n^{3+}$ (ただし、 X'' は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、 $L n$ は $S c$ 、 Y 、 $C e$ 、 $P r$ 、 $N d$ 、 $S m$ 、 $G d$ 、 $T b$ 、 $D y$ 、 $H o$ 、 $E r$ 、 $T m$ 、 $Y b$ および Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そして b および y はそれぞれ、 $0 < b \leq 10$ 、 0 および $10^{-6} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$ である)。

上記の輝尽性蛍光体のうちで、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体および希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系

テルとの混合物およびニトロセルロースとポリアルキル(メタ)アクリレートとの混合物である。なお、これらの結合剤は架橋剤によって架橋されたものであってもよい。

蛍光体層は、たとえば、次のような方法により光反射層上に形成することができる。

まず上記の輝尽性蛍光体と結合剤とを適当な溶剤に添加し、これを充分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 n -ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、そ

これらの混合物を挙げることができる。

塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1 : 1乃至1 : 100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1 : 8乃至1 : 40（重量比）の範囲から選ぶことが好ましい。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カブロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ジフェニルなどの磷酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グ

リコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含む塗布液を、次に光反射層の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、例えば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

ついで、形成された塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、光反射層上への蛍光体層の形成を完了する。

なお、蛍光体層は、必ずしも上記のように光反射層上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、例えば、別にガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成した後、これを光反

射層上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして光反射層と蛍光体層とを接合してもよい。

また、蛍光体層は、上記のように結合剤を用いて塗布形成する方法以外に輝尽性蛍光体を光反射層の上に蒸着することなどにより形成することもできる。例えば、蛍光体層の形成をビー・エフ・カルシアとエル・エッチ・ブリックスナー（P.F. GARCIA AND L.H. BRIXNER）が行なった真空蒸着法（ELECTRONICS AND OPTICS, Thin Solid Film, 115（1984）89-95）を用いることにより行なうことができる。

この蒸着法により形成された蛍光体層の表面（光反射層とは反対側の表面）は、優れた表面平滑性を有するため、この上に多層膜フィルタを形成するのに極めて有利となる。

蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤を用いて形成する場合には、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20 μm乃至1 mmとする。ただし、この層厚（膜厚）は50乃至500

μmとするのが好ましい。

次に、蛍光体層の光反射層に接する側とは反対側の表面には、本発明の特徴的な要件である多層膜フィルタが設けられる。

本発明において多層膜フィルタは、蛍光体層に含まれる輝尽性蛍光体を励起するための励起光の入射角度が0°～5°の範囲にある場合に70%以上の光透過率を有し、かつ励起光の入射角度が30°以上である場合に60%以上の光反射率を有するものである。好ましくは、励起光の入射角度が0°～5°の範囲にある場合に80%以上の光透過率を有し、かつ励起光の入射角度が30°以上である場合に70%以上の光反射率を有するものである。すなわち、多層膜フィルタは、少なくとも輝尽性蛍光体の励起波長領域に含まれる一つの波長に対してこのような角度依存の透過および反射特性を有している必要がある。好ましくは、蛍光体の励起スペクトルのピーク付近の波長に対して上記透過および反射特性を満足するものである。

一例として、市販の放射線像変換パネルには通常、二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体が使用されており、励起光としてHe-Neレーザー光（波長：633nm）が用いられている。従って、蛍光体層がこの輝尽性蛍光体を含有する場合には、多層膜フィルタは633nmの励起波長に対する光透過率が上記のような角度依存性を有するものであればよい。

また通常、輝尽発光光の検出も蛍光体層側の表面（光反射層とは反対側の表面）から行なわれるから、パネルの感度の点から、多層膜フィルタは蛍光体の輝尽発光波長における光透過率が角度に関係なく高いのが好ましい。一般に、入射角度が0°～40°の範囲にある場合に発光のピーク波長における透過率が60%以上であるのが好ましく、より好ましくは80%以上である。従って、上記二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体については、約390nmのピーク波長に対して上記のような透過率を有することが望ましい。

との関係および入射角度と反射率との関係をそれぞれ示すグラフである。

多層膜フィルタは、屈折率の異なる二種以上の物質が光の波長の1/4程度の厚さで逐次積層されたものである。多層膜フィルタには公知の光学薄膜に使用されている各種の物質を用いることができるが、具体的にはSiO₂、MgF₂などの低屈折率物質およびTiO₂、ZrO₂、ZnSなどの高屈折率物質を挙げることができる。

多層膜フィルタは、たとえば上記物質からなる薄膜を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの方法によって、直接蛍光体層の表面に、あるいは多層膜フィルタの上に保護膜を付設する場合には保護膜形成用のシート表面に数層から数十層に積層して形成することにより設けることができる。

多層膜フィルタの製造に際して、使用する物質（屈折率）および各層の膜厚を制御することにより、使用される輝尽性蛍光体に合わせて上記の特性を有する種々のフィルタを得ることができる。

多層膜フィルタは、透過スペクトルにおける透過帯の幅が広いショートパスフィルタであってもよいし、あるいは透過帯の幅が極めて狭いバンドパスフィルタであってもよい。

本発明に用いられる多層膜フィルタの透過スペクトル、反射スペクトルおよびその角度依存性の例を第2図～第5図にそれぞれ示す。

第2図は、ショートパスフィルタの入射角度0°、30°および45°それぞれにおける透過スペクトルである。

第3図は、ショートパスフィルタについて入射角度と透過率との関係および入射角度と反射率との関係をそれぞれ示すグラフである。第3図において、633nmは上記二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム系蛍光体の励起波長に相当し、390nmは輝尽発光のピーク波長に相当する。

第4図は、バンドパスフィルタの入射角度0°における透過スペクトルである。

第5図は、バンドパスフィルタについて390nmおよび633nmにおける入射角度と透過率

一般に、多層膜フィルタ全体の膜厚は約0.1乃至10μmの範囲にある。

保護膜形成用の透明シートの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどからなるプラスチックシート；およびガラス板を挙げることができる。この透明シートの表面には予め、表面を清浄にするための各種の表面処理、下塗処理などが施されている。

保護膜および多層膜フィルタは、たとえば、上記多層膜フィルタを該透明シート上に形成したのち、これを蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着することにより、蛍光体層上に設けることができる。また、蛍光体層上に多層膜フィルタを直接真空蒸着法などにより設けたのち、この上に保護膜を設ける場合には、上記透明シートを多層膜フィルタの表面に適当な接着剤を用いて接着することにより形成すること以外に、例えば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポ

リビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を多層膜フィルタの表面に塗布する方法によっても形成することができる。

なお、本発明の放射線像変換パネルは、特開昭55-163500号公報、特開昭57-96300号公報等に記載に従って、着色剤によって着色されていてもよく、この着色によって、得られる画像の鮮鋭度を向上させることができる。また本発明の放射線像変換パネルは、特開昭55-146447号公報に記載されているように、同様の目的でその蛍光体層中に白色粉体が分散されているともよい。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

[実施例1]

約350℃に加熱した透明なガラス板（保護膜）を乾燥器に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、多層膜フィルタ上に層厚が250μmの蛍光体層を形成した。

別に、ポリエチレンテレフタレートシート（支持体、厚み：180μm）を用意し、真空蒸着法を用いてアルミニウムを蒸着することにより、支持体上にアルミニウム蒸着膜を2μmの膜厚で光反射層を形成した。

次に、蛍光体層の上に、ポリエステル系接着剤を用いて上記支持体のアルミニウム蒸着面が蛍光体層側になるように接着した。

このようにして支持体、光反射層、蛍光体層、多層膜フィルタおよび透明保護膜（ガラス板）から構成された放射線像変換パネルを製造した。

[実施例2]

実施例1において、ガラス板上にTiO₂およびSiO₂を真空蒸着することにより、第5図に

用シート、厚み：約1mm）を真空容器内に入れ、TiO₂およびSiO₂を用いて各層の膜厚を制御しながら交互に繰り返し真空蒸着することにより、ガラス板上に、第3図にそれぞれに示した透過および反射特性を有する多層膜フィルタ（ショートパスフィルタ）を約2μmの総膜厚（約20層積層）で形成した。

次に、粉末状の二価ユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体（BaFBr:0.001Eu²⁺）と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを追加し、さらに硝化度11.5%のニトロセルロースを追加して蛍光体を分散状態で含有する分散液を調製した。この分散液に磷酸トリクレジル、n-ブタノールそしてメチルエチルケトンを追加したのち、プロペラミキサーを用いて十分に攪拌混合して、蛍光体が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体との混合比が1:10、粘度が25~35P.S.（25℃）の塗布液を調製した。

次いで、水平に置いた多層膜フィルタの設けられたガラス板上に塗布液をドクターブレードを用

それぞれ示した透過および反射特性を有する多層膜フィルタ（バンドパスフィルタ）を約2μmの膜厚で設けること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、支持体、光反射層、蛍光体層、多層膜フィルタおよび透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

[比較例1]

実施例1において、ガラス板上に多層膜フィルタを設けないこと以外は実施例の方法と同様の操作を行なうことにより、支持体、光反射層、蛍光体層および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、各放射線像変換パネルについて、以下の感度試験を行なうことにより評価を行なった。

放射線像変換パネルに、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光（波長：633nm）で励起して感度を測定した。

得られた結果を第1表にまとめて示す。

第 1 表

相 対 感 度	
実 施 例 1	2 4 0
実 施 例 2	2 2 0
比 較 例 1	1 0 0

第 1 表に示された結果から明らかなように、本発明に係る多層膜フィルタが設けられた放射線像変換パネル（実施例 1 および 2）は、公知の多層膜フィルタが設けられていない放射線像変換パネル（比較例 1）と比較して、感度が著しく向上した。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明に係る放射線像変換パネルの態様を示す断面図である。

- 1：支持体、2：光反射層、3：蛍光体層、
4：多層膜フィルタ

第 2 図は、本発明に用いられるショートパスフィルタの例について入射角度 0° 、 30° および 45° それぞれにおける透過スペクトルを示す図である。

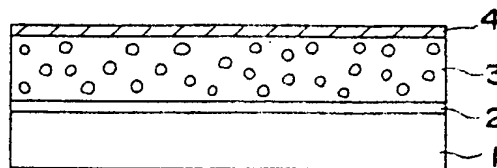
第 3 図は、上記ショートパスフィルタについて 390 nm および 633 nm における透過率、並びに反射率の角度依存性を示すグラフである。

第 4 図は、本発明に用いられるバンドパスフィルタの例について入射角度 0° における透過スペクトルを示す図である。

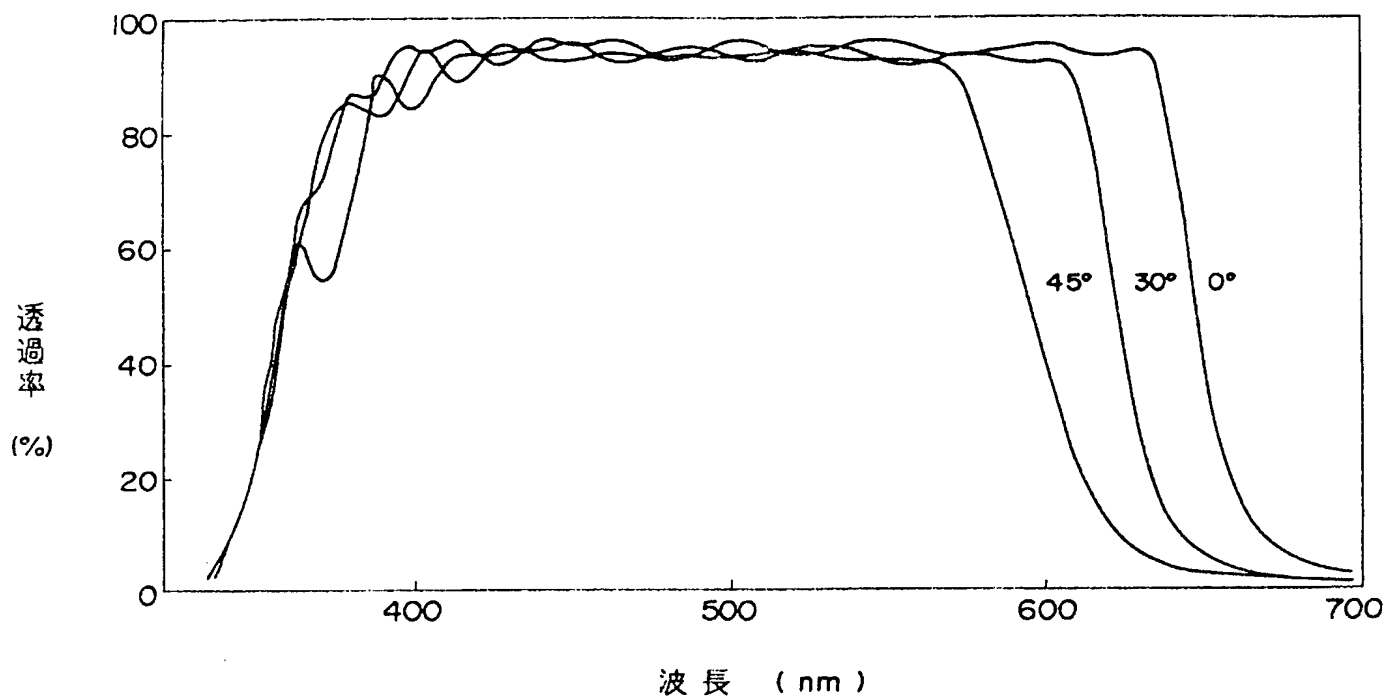
第 5 図は、上記バンドパスフィルタについて 390 nm および 633 nm における透過率、並びに反射率の角度依存性を示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社
代 理 人 弁 理 士 柳 川 泰 男

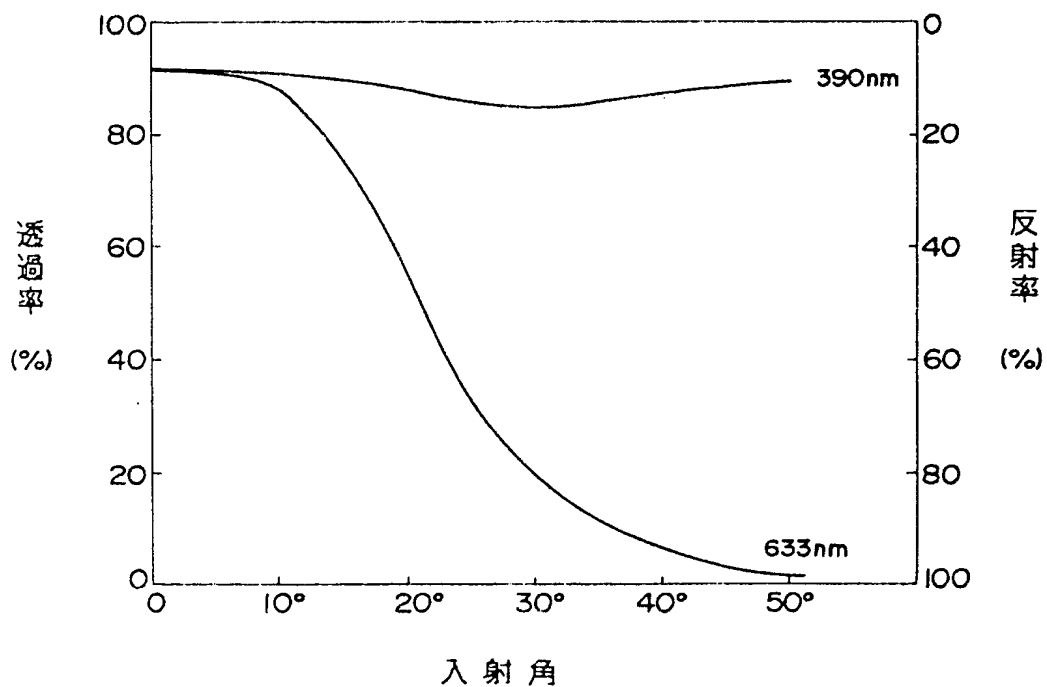
第 1 図



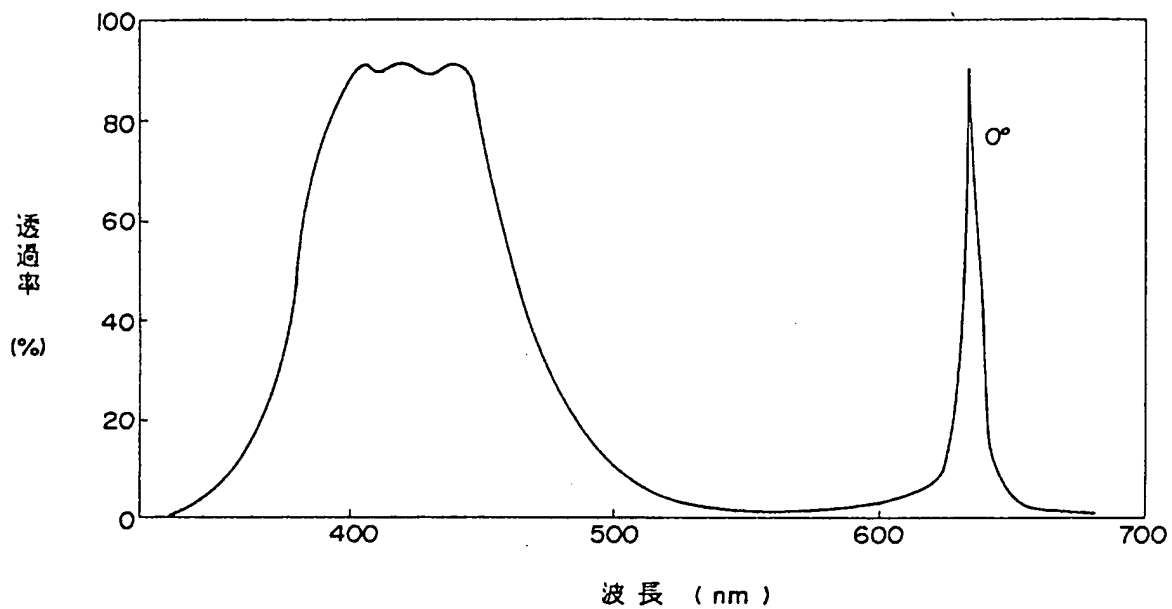
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

